

DEODORANT FIBER AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP9241967

Publication date: 1997-09-16

Inventor(s): YAMAMOTO YOKO; NISHIDA RYOSUKE

Applicant(s): JAPAN EXLAN CO LTD

Requested Patent: JP9241967

Application Number: JP19960075259 19960304

Priority Number(s):

IPC Classification: D06M11/38; D06M13/322

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a deodorant fiber having excellent deodorizing property and workability by depositing fine particles of a metal or a highly insoluble metal salt into a porous fiber which has polar groups capable of ion exchange or ion coordination and a crosslinked structure.

SOLUTION: This deodorant fiber comprises a porous fiber of acrylonitrile- based polymer which has a hydrazine-crosslinked structure, whose 0.1wt.% or more residual nitrile groups are replaced with carboxyl groups to form polar groups capable of ion exchange or ion coordination, and whose surface is provided with fine pores of 1.0 μ m or smaller diameter in such condition that the fine pores communicate with each other. This fiber is immersed in a solution of metal ions such as silver ions, After an ion exchange reaction or ion coordination, the fiber is cleaned, dried and heat-treated to deposit, in pores of the fiber, fine particles of one or more metals selected from a group of Cu, Fe, Ni, Zn, Ag, etc., and/or one or more highly insoluble metal salts selected from a group of oxides and hydroxides of these metals, thus obtaining a deodorant fiber having a deodorizing effect of 60% or more on hydrogen sulfide and ammonia.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241967

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int. Cl. 6

D 0 6 M 11/38
13/322

識別記号

府内整理番号

F I

D 0 6 M 11/04
13/34

技術表示箇所

E

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-75259

(22) 出願日 平成8年(1996)3月4日

(71) 出願人 000004053

日本エクスラン工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 山本 葉子

岡山県岡山市金岡東町3丁目1番10号
(72) 発明者 西田 良祐
岡山県邑久郡長船町土師122-2

(54) 【発明の名称】 消臭性繊維及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 アンモニア等の窒素系化合物および硫化水素等の硫黄系化合物に対し優れた消臭性能を有し、紡績以降の後加工が可能な繊維物性を有する消臭性繊維及び該繊維の製造方法を提供する。

【構成】 イオン交換またはイオン配位可能な極性基と架橋構造を有する繊維に金属および/または難溶性金属塩の微粒子を含有してなる。

【効果】 消臭性能と加工性に優れた消臭繊維が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換またはイオン配位可能な極性基を有し、かつ架橋構造を有する繊維中に、金属および／または難溶性金属塩の微粒子を含有してなることを特徴とする消臭性繊維。

【請求項2】 金属および／または難溶性金属塩の微粒子が、Cu, Fe, Ni, Zn, Ag, Ti, Co, Al, Cr, Pb, Sn, In, Zr, Mo, Mn, Cd, Bi, Mgの群から選ばれた1種以上の金属および／またはこれらの酸化物、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、炭酸塩、リン酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、珪酸塩、アルミニ酸塩、タンゲステン酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩、アンチモン酸塩、安息香酸塩、ジカルボン酸塩の群から選ばれた1種以上の難溶性金属塩であることを特徴とする請求項1記載の消臭性繊維。

【請求項3】 金属および／または難溶性金属塩の微粒子を含有する繊維が、1.0μm以下の細孔径を有してなる多孔質体であり、かつその細孔が連結し、さらに繊維表面に連通してなる多孔性繊維よりなることを特徴とする請求項1または2に記載の消臭性繊維。

【請求項4】 金属および／または難溶性金属塩の微粒子を含有する繊維が、ヒドラジン架橋による架橋アクリロニトリル系重合体であり、かつ残存ニトリル基の0.1重量%以上がカルボキシル基に変換されてなることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の消臭性繊維。

【請求項5】 硫化水素、アンモニアのいずれかに対する消臭性が、下記の消臭試験において消臭率60%以上である請求項1から4のいずれかに記載の消臭性繊維。
消臭試験：テドラーーバッグに検体2gと硫化水素、アンモニアのいずれかの悪臭成分30ppmを含有する空気1Lをいれて密閉し、2時間後のテドラーーバッグ内の悪臭成分濃度を検知管で測定する。

消臭率(%) = (初期濃度 - 2時間後濃度) / 初期濃度 × 100

とする。

【請求項6】 イオン交換またはイオン配位可能な極性基を含有する架橋繊維中の極性基に金属イオンをイオン交換またはイオン配位した後、還元反応により、架橋繊維中に金属微粒子を析出せしめることを特徴とする消臭性繊維の製造方法。

【請求項7】 イオン交換またはイオン配位可能な極性基を含有する架橋繊維中の極性基に金属イオンまたは金属イオンと結合して難溶性金属塩を析出し得るイオンをイオン交換またはイオン配位し、次に難溶性金属塩を析出沈殿させることのできる化合物により難溶性金属塩微粒子を架橋繊維中に析出せしめることを特徴とする消臭性繊維の製造方法。

【請求項8】 イオン交換またはイオン配位可能な極性基を含有する架橋繊維中の極性基に金属イオンまたは金属イオンと結合して難溶性金属塩を析出し得るイオンをイオン交換またはイオン配位し、次に難溶性金属塩を析出沈殿させることのできる化合物により難溶性金属塩微粒子を架橋繊維中に析出せしめ、続いて還元反応を行い、架橋繊維中に金属および／または難溶性金属塩の微粒子を析出せしめることを特徴とする消臭性繊維の製造方法。

【請求項9】 金属および／または難溶性金属塩の微粒子が、Cu, Fe, Ni, Zn, Ag, Ti, Co, Al, Cr, Pb, Sn, In, Zr, Mo, Mn, Cd, Bi, Mgの群から選ばれた1種以上の金属および／またはこれらの酸化物、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、炭酸塩、リン酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、珪酸塩、アルミニ酸塩、タンゲステン酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩、アンチモン酸塩、安息香酸塩、ジカルボン酸塩の群から選ばれた1種以上の難溶性金属塩であることを特徴とする請求項6から8のいずれかに記載の消臭性繊維の製造方法。

【請求項10】 架橋繊維が、1.0μm以下の細孔径を有してなる多孔質体であり、かつその細孔が連結し、さらに繊維表面に連通してなる多孔質繊維よりなることを特徴とする請求項6から9のいずれかに記載の消臭性繊維の製造方法。

【請求項11】 金属および／または難溶性金属塩の微粒子を含有する繊維が、ヒドラジン架橋による架橋アクリロニトリル系重合体であり、かつ残存ニトリル基の0.1重量%以上がカルボキシル基に変換されてなることを特徴とする請求項6から10のいずれかに記載の消臭性繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた消臭性能を有する消臭繊維とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、生活様式の変化、居住環境の高密度化や機密性の高まり等により、悪臭が問題とされ、臭いの除去に対する要求が高まっている。

【0003】 従来の消臭繊維としては活性炭繊維、消臭物質を繊維表面に後加工により付着固定させたもの、または練り混んだもの等が知られている。しかし、活性炭繊維は黒色である上に基本的に物性の低いものであるためその用途は限られたものであり、消臭物質を後加工により付着させたものは基本的に大きな消臭性能が得られない、練り混んだものは消臭物質の粒子径が大きいと繊維の物性を著しく損なう場合があるといった問題点を有していた。そのため練り混みタイプでは、消臭物質の粒

子径が小さいことが好ましく、同時に、消臭性能の点からも表面積を大きくする意味で粒子径はできるだけ小さいことが望まれる。しかし、練り混み式では粒子の微粒化に限界があり、消臭性能を十分に生かしきれないといった問題点を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アンモニア等の窒素系化合物及び硫化水素等の硫黄系化合物に対し優れた消臭性能を有し、上述のようなこれまでの技術に見られた問題点を解決する消臭繊維を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、イオン交換またはイオン配位可能な極性基を有し、かつ架橋構造を有する繊維中に、金属および/または難溶性金属塩の微粒子を含有してなる消臭性繊維に関するものである。

【0006】さらには、かかる消臭繊維を得るための製造方法の発明としては、次の3つの方法が含まれる。

1. イオン交換またはイオン配位可能な極性基を含有する架橋繊維中の極性基に金属イオンをイオン交換またはイオン配位した後、還元反応により、架橋繊維中に金属微粒子を析出せしめる方法。

2. イオン交換またはイオン配位可能な極性基を含有する架橋繊維中の極性基に金属イオンまたは金属イオンと結合して難溶性金属塩を析出し得るイオンをイオン交換またはイオン配位し、次に難溶性金属塩を析出沈殿させることのできる化合物により難溶性金属塩微粒子を架橋繊維中に析出せしめる方法。

3. イオン交換またはイオン配位可能な極性基を含有する架橋繊維中の極性基に金属イオンまたは金属イオンと結合して難溶性金属塩を析出し得るイオンをイオン交換またはイオン配位し、次に難溶性金属塩を析出沈殿させることのできる化合物により難溶性金属塩微粒子を架橋繊維中に析出せしめ、続いて還元反応を行い、架橋繊維中に金属および/または難溶性金属塩の微粒子を析出せしめる方法。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明に用いる架橋繊維に含有される極性基としては、アニオンあるいはカチオンのイオンをイオン交換またはイオン配位することが可能な極性基であれば特に限定はなく例えば、アニオンのイオン交換基としては、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アミノ基、カチオンのイオン交換基としては、リン酸基、リン酸エステル基、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、イオン配位基としては、カルボニル基、水酸基、メルカプト基、エーテル基、エステル基、スルホニル基、シアノ基などがあげられる。中でも1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アミノ基、リン酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基を用いた場合良

好な結果が得られ、特に金属イオンと錯体あるいは塩を形成し易いカルボキシル基が優れている。

【0008】なお含有される極性基の量としては、含有させるべき金属および/または難溶性金属塩の微粒子の量に応じて適宜選択することができるが、骨格を形成するポリマー部分を差し引いた量となるため、3.2mmol/g以下となる。ある程度の繊維物性が必要となる場合は1.6mmol/g以下であることが好ましい。一方金属および/または難溶性金属塩の微粒子の消臭性能は微粒子であるが故に極微量でも発揮され得るため、0.01mmol/g以上の中性基があれば十分である。また架橋繊維中への極性基の導入方法についても特に制限はなく、極性基を有したモノマーを、骨格ポリマーの作成（重合）段階で使用することによる導入、あるいは骨格ポリマー形成後あるいはさらに繊維に形成後の、化学的、物理的な変性による極性基の導入などの方法を用いることができる。

【0009】本発明に用いられるマトリックスとなるポリマーの基本骨格としては、架橋構造を有している限りにおいては、天然ポリマー、半合成ポリマー及び合成ポリマーのいずれであってもよく特に制限はない。具体的なポリマーとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ABS樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、メラミン樹脂、ユリア樹脂、4フッ化エチレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びフェノール樹脂等のプラスチック；ナイロン、ポリエチレン、レーヨン、アセテート、アクリル、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、キュプラ、トリアセテート、ビニリデン等の繊維；天然ゴム及びシリコーンゴム、SBR（ステレン・ブタジエン・ゴム）、CR（クロロブレンゴム）、EPM（エチレン・プロピレンゴム）、FPM（フッ素ゴム）、NBR（ニトリルゴム）、CSM（クロルスルホン化ポリエチレンゴム）、BR（ブタジエンゴム）、IR（合成天然ゴム）、IIR（ブチルゴム）、ウレタンゴム及びアクリルゴム等の合成ゴム等があげられる。

【0010】中でも金属および/または難溶性金属塩の微粒子を合成する際に伴う物理的、化学的変化に耐えることができる様な特性、即ち耐熱性、耐薬品性の点より炭素-炭素結合に基づく基本骨格を有したポリマー、例えばビニル系ポリマーが好ましく、特にイオン交換またはイオン配位可能な極性基を容易に導入することができるポリマー、具体的には、ポリスチレン系あるいはポリアクリロニトリル系の重合体を用いることにより良好な結果を得ることができる。

【0011】本発明の繊維を構成する基本骨格ポリマーにおける架橋の構造としては、金属および/または難溶

性金属塩の微粒子を含有せしめる工程において該ポリマーが物理的、化学的に変性をうけない限りにおいては特に限定ではなく、共有結合による架橋、イオン架橋、ポリマー分子間相互作用または結晶構造による架橋等いずれの構造のものでもよい。また、架橋を導入する方法についても、特に限定はないが、繊維を形成する必要があるため、繊維に成形後行う必要がある。

【0012】なお、ポリアクリロニトリル系重合体を用い、架橋構造としてヒドラジンによる架橋構造を導入したものは、繊維物性が良好で、金属および/または難溶性金属塩の微粒子の含有量を高めることができ、耐熱性に優れ、コスト的にも良好な結果を得ることができる。特に、空素含有量の増加が1.0～15.0重量%であるヒドラジン架橋による場合さらに好ましい結果を得ることができる。なお、空素含有量の増加とは原料アクリル系繊維の空素含有量とヒドラジン架橋アクリル系繊維の空素含有量との差をいう。

【0013】また、ポリマーマトリックス骨格中の架橋構造の割合である架橋度についても、ポリマーマトリックス骨格の形状が金属および/または難溶性金属塩の微粒子生成に伴う物理的、化学的反応においても保持できる限りにおいては特に制限はない。

【0014】本発明における微粒子である金属および/または難溶性金属塩としては、還元反応により金属を析出するもの或いは溶解度積定数が 10^{-5} 以下の水難溶性の塩であり、消臭性を有するものであれば特に限定はないが、具体的には、Cu, Fe, Ni, Zn, Ag, Ti, Co, Al, Cr, Pb, Sn, In, Zr, Mo, Mn, Cd, Bi, Mgの群から選ばれた1種以上の金属および/またはこれらの酸化物、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、炭酸塩、リン酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩、沃素酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、珪酸塩、アルミニン酸塩、タンゲステン酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩、アンチモン酸塩、安息香酸塩、ジカルボン酸塩の群から選ばれた1種以上を用いることが好ましい。なお、これらの金属のうち2種類以上を同時に用いることにより合金の微粒子とすることは本発明の範囲をなんら逸脱するものではない。なお含有される金属および/または難溶性金属塩の量としては、任意に設定することができ特に限定はない。

【0015】本発明における金属および/または難溶性金属塩の微粒子の大きさは任意に選択できるものであり特に限定はないが、消臭性能、特に消臭速度の点から、できるだけ小さな粒子のほうが表面積が大きくなるため好ましく、1.0 μm 以下のサブミクロンオーダー以下のものが適切である。

【0016】本発明における金属および/または難溶性金属塩の微粒子の形状としては、特に限定ではなく、球状、針状、紡錘状、棒状、円柱状、多面体状、多針状等

あらゆる形状をとることができ。また、架橋繊維中への分散の状態としても、特に限定はない。特に、本発明は容易に繊維全体にわたり完全均一に分散担持することができることに特徴がある。ただ、表面と中心部に濃度差をもうける、ドメイン構造とする等の方法も探ることができ、この様な方法においても本発明をなんら逸脱するものではない。

【0017】本発明における金属および/または難溶性金属塩の微粒子を含有する繊維の形態としては、任意に選択されるものであり特に制限はないが、機能発現能を向上させるため単位重量あたりの表面積を大きくし、繊維内部の金属および/または難溶性金属塩も有効に利用するという意味から、多孔質体である繊維の場合が良好な結果を得ることができる。特に、1.0 μm 以下の細孔径を有し、かつその細孔が連結し、さらに繊維表面に連通してなる多孔質繊維よりなる場合特に好ましい。この場合細孔径が1.0 μm を超えるようなものであると、繊維自体の物性が低下するとともに、表面積が減少し好ましい結果とならない。

【0018】本発明の製造方法における還元反応方法としては、金属イオンを金属に還元できる方法であれば特に限定はない。例えば、金属イオンに電子を与える化合物である、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、ホルマリン、アルデヒド基を含む化合物、硫酸ヒドラジン、青酸およびその塩、次亜硫酸およびその塩、チオ硫酸塩、過酸化水素、ロッセル塩、ブドウ糖、アルコール基を含む化合物、次亜リン酸とその塩等の還元剤を用いる溶液中で還元させる方法、また、水素、一酸化炭素、硫化水素などの還元性雰囲気中での熱処理による方法、光照射による方法、あるいはこれらを組み合わせた方法などをあげることができる。

【0019】なお、溶液中での還元反応を行う際、反応系中へ水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の塩基性化合物、無機酸、有機酸等のpH調整剤、クエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等のオキシカルボン酸系統のものあるいはホウ素、炭酸等の無機酸、有機酸、無機酸のアルカリ塩等の緩衝剤、硫化物、フッ化物等の促進剤、塩化物、硫化物、硝化物等の安定剤、界面活性剤等の改良剤等を加えることは本発明をなんら逸脱するものではない。また還元性雰囲気中での熱処理による方法の際、不活性ガスとして窒素、アルゴン、ヘリウム等を併用することについても同様である。

【0020】本発明の製造方法において、金属イオンと結合して難溶性金属塩を析出しうるイオンまたは化合物としては特に限定はなく、例えば水酸化物イオン、塩素、臭素、ヨウ素、炭酸、リン酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、硫酸、亜硫酸、チオ硫酸、チオシアン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、珪酸、アルミニン酸、タンゲステン酸、バナジン酸、モリブデン酸、アンチモン酸、安息香酸、ジカルボン酸等を用いることができる。金属イオン

を先に纖維中の極性基にイオン交換または配位した場合はこれらの化合物により難溶性金属塩を架橋纖維中に析出させ、これらのイオンを先に纖維中の極性基にイオン交換またはイオン配位した場合は、目的とする難溶性金属塩の金属イオンを含み目的の難溶性金属塩を析出せしめ得る金属化合物により難溶性金属塩を架橋纖維中に析出させる。

【0021】なお、それぞれの悪臭成分に対する金属微粒子と難溶性金属塩微粒子の消臭能力の優劣が異なる場合は、金属および難溶性金属塩の双方を析出させることができましい。例えば、窒素系化合物に対しては難溶性金属塩が、硫黄系化合物に対しては金属が優れた吸着能力を有する場合には、双方を担持することにより、より幅広い消臭性能が得られる。ここで、金属および難溶性金属塩を架橋纖維中に析出させる方法における、難溶性金属塩微粒子の析出方法、及び難溶性金属塩の一部を金属に還元する方法については、前述の難溶性金属塩の析出方法、及び金属への還元方法と同様である。

【0022】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び百分率は、断りのない限り重量基準で示す。

【0023】なお、消臭率、纖維内の細孔径、纖維の空孔率は以下の方法により求めた。

【0024】(1) 消臭率 (%)

乾燥した供試纖維2gを20℃、相対湿度65%で調温調湿した後、テドラーーバッグに入れて密閉、空気を抜く。ここに20℃、相対湿度65%の空気を1L/t入れ、繰り返して悪臭成分ガスを30ppmとなるよう注入する。これを前記条件下に放置し、2時間後のテドラーーバッグ内悪臭成分ガス濃度を検知管により測定する(Appm)。この結果から次式により消臭率を算出した。なお、消臭率測定はすべて大気圧下(1atm)で行った。

$$(消臭率 (\%)) = (30 - A) / 30 \times 100$$

【0025】(2) 細孔径 (μm)

島津一マイクロメリティックス ポアサイザー 9310形を使用して、纖維内の細孔径を測定した。

【0026】(3) 空孔率 (cm³ / g)

纖維を80℃真空乾燥機で5時間乾燥し、dry重量B(g)を求める。繰り返して20℃の純水中に30分間浸漬した後2分間遠心脱水し、wet重量C(g)を求め、次式によって空孔率を算出した。

$$(空孔率 (cm³ / g)) = (C - B) / B$$

【0027】実施例 1

アクリロニトリル90%及びアクリル酸メチル10%からなるアクリロニトリル系重合体(30℃ジメチルホルムアミド中での極限粘度[η]=1.2)10部を48%のロダンソーダ水溶液90部に溶解した紡糸原液を、

常法に従って紡糸、延伸(全延伸倍率:10倍)した後、乾球/湿球=120℃/60℃の雰囲気下で乾燥(工程収縮率14%)して単纖維直径38μmの原料纖維Iaを得た。

【0028】原料纖維Iaを、10%ヒドラジン水溶液中に添加し120℃で3時間ヒドラジン架橋反応を行った。得られた架橋纖維は水洗、脱水後、さらに10%苛性ソーダ水溶液に添加し、100℃、1時間で加水分解反応を実施した。洗净、脱水、乾燥後得られた原料纖維Ibは、窒素增加量1.7%であり、カルボキシル基量は、1.3mmol/gであった。

【0029】原料纖維Ibを、5%硝酸銀水溶液中に添加し80℃、30分間イオン交換反応をした後、洗净、脱水、乾燥後、銀イオン交換処理纖維Icを得、次に180℃で30分間熱処理を実施した。その結果、平均粒子径0.02μmの銀微粒子を1.6%含有した本発明の金属微粒子含有纖維を得ることができた。なお、平均粒子径は走査型顕微鏡により纖維の表面または内部を観察し算出したものであり、金属含有量は纖維を濃厚な硝酸、硫酸、過塩素酸溶液で湿式分解後、原子吸光法により測定したものである。

【0030】実施例 2

銀イオン交換処理纖維Icを、5%苛性ソーダ水溶液に添加、50℃で20分間処理した。その結果、1.7%の酸化銀微粒子を含有した本発明の難溶性金属塩微粒子含有纖維IIdを得た。

【0031】実施例 3

原料纖維Iaを、10%ヒドラジン水溶液中に添加し100℃で3時間ヒドラジン架橋反応を行った。得られた架橋纖維は水洗、脱水後、さらに50%N,N-ジメチル-3-ジアミノプロパン水溶液に添加し、105℃、5時間でアミノ化処理を行った。洗净、脱水、乾燥後得られた原料纖維IIIbの3級アミノ基量は2.1mmol/gであった。

【0032】原料纖維IIIbを5%チオシアノ酸ナトリウム水溶液に添加し80℃、30分間イオン交換反応した後、洗净、脱水し、繰り返して5%硝酸銀水溶液中に添加し80℃、30分間処理した。その結果、2.1%のチオシアノ酸銀微粒子を含有した本発明の難溶性金属塩微粒子含有纖維を得た。

【0033】実施例 4

難溶性金属塩微粒子含有纖維IIdを1%ヒドラジン水溶液に浸漬し、30℃で10分間還元処理した。その結果、0.6%の銀微粒子および1.3%の酸化銀微粒子を含有した本発明の金属および難溶性金属塩の微粒子を含有する纖維を得ることができた。なお、酸化銀と銀の定量は、酸化銀をアンモニア水に溶解することにより分離して行った。

【0034】実施例 5

銀イオン交換処理纖維Icを10%ヒドラジン水溶液に

浸漬し、50°Cで20分間還元処理したこと以外は、実施例1と同様な方法により本発明の金属微粒子含有繊維を得た。

【0035】実施例 6

アクリロニトリル/アクリル酸メチル/メタリル酸スルホン酸ソーダ=95/4.7/0.3の組成で作製したアクリロニトリル系重合体を用い、48%ロダン酸ソーダ水溶液に溶解して紡糸原液を作製した。次に5°Cの12%ロダン酸ソーダ水溶液中へ紡出、次いで水洗、10倍延伸を施し、得られた未乾燥繊維を130°C×10分間の条件でスチームを用いて温熱処理を行い、さらに100°Cで20分間乾燥することにより平均細孔径0.04 μmの多孔質原料繊維VIaを得た。次にこの繊維を実施例1と同様な方法により本発明の金属微粒子含有繊維に変換せしめた。

【0036】実施例 7

ジメチルホルムアミド60部を容器中でかきまぜながらグリセリン17.5部と混合した、次にアクリロニトリル93.6%、アクリル酸メチル5.7%およびメタリルスルホン酸ナトリウム0.7%からなるアクリロニトリル共重合体22.5部をかきまぜながら添加し、そしてかきまぜを80°Cで1時間続けた。次に濾過後、その溶液を496ホールの紡糸口金を通して常法により乾式紡糸した。紡糸ダクトの温度は180°Cであり、固体含量22.5%およびグリセリン含量17.5%を有する溶液の粘度は8.5落下球秒であつた。次にそのトウを沸騰水中で1:3.6の比率で延伸し、僅かに張力をかけた状態で沸騰水中で3分間洗浄した。次いで、許容収縮率10%、温度100°Cでスクリーンドラム乾燥器中において乾燥し、平均細孔径0.17 μmの多孔質原料繊維を得た。次にこの繊維を実施例1と同様な方法により本発明の金属微粒子含有繊維に変換せしめた。

【0037】実施例 8

原料繊維Iaを実施例1と同様な方法によりヒドラジン架橋した後、洗浄、脱水、乾燥を行い、加水分解処理をすることなくニトリル基の残存した原料繊維を得た。次に、得られた繊維を実施例1と同様な方法により、銀イオン交換し、銀微粒子を析出させることにより本発明の金属微粒子含有繊維に変換せしめた。

【0038】実施例 9

実施例1の紡糸において、ノズル径のより小さなものを用い単繊維直径17 μmの原料繊維を得たこと以外は実施例1と同様にして本発明の金属微粒子含有繊維を得た。

【0039】比較例 1

平均粒子径4.6 μmの銀粒子を紡糸原液に添加する以外は実施例1の紡糸までと同様にして、比較例としての銀粒子含有繊維を得た。得られた繊維は1.8%の銀粒子を含有するものであった。

【0040】比較例 2

平均粒子径4.6 μmの銀粒子を紡糸原液に添加（添加量は比較例1と同量）し、ノズルに実施例9と同じものを用いたこと以外は実施例1と同様にして原料繊維を得ようとしたが、延伸において糸切れが発生し、繊維は得られなかった。

【0041】実施例1から9および比較例1、2により得られた繊維の消臭性能、特性等を表1にまとめる。なお、実施例の比較については、いずれも消臭能力が高く前述の消臭率測定方法では差がつきにくいため、検体量を0.5 gとし同様の測定を行った結果を併記した。また、カルボキシル基量と3級アミノ基量は電位差測定法により求め、ニトリル基量は標準物質と対比させ、赤外吸収強度により求めた。

【0042】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2
原料(添加) 繊維直徑 (μm)	38								17	38	17
活性基 ジカル ジカル	3基 3基	3基 3基	3基 3基	3基 3基	3基 3基	3基 3基	3基 3基	2トド ジカル	3基 3基		
活性基量 (mmol/g)	1.3	1.6	2.1	1.4	1.4	1.4	1.5	8.3	1.5		
調孔径 (μm)	—	—	—	—	—	0.04	0.17	—	—	—	—
空孔率 (cm ³ /g)	—	—	—	—	—	0.24	0.71	—	—	—	—
微粒子 種類	Ag	Ag ₂ O	Ag ₂ CH	Ag/ Ag ₂ O	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
還元法	熱	—	—	ヒュ ヒュ	ヒュ ヒュ	熱	熱	熱	熱	—	—
金属含有量(%)	1.6	—	—	0.8	1.4	1.6	1.9	0.9	1.8	1.8	—
金属塩含有量(%)	—	1.7	2.1	1.3	—	—	—	—	—	—	—
微粒子平均粒子径 (μm)	0.02	0.3	0.4	0.5	0.5	0.02	0.03	0.01	0.02	4.6	4.6
アセト 酸 消臭率 (%)	100 液体 0.5g	65	56	80	92	100	100	66	100	4	—
硫化水素 消臭率 (%)	100 液体 0.5g	99	46	32	68	84	100	100	52	100	2
酸強度 (g/d)	1.4	1.2	0.9	1.2	1.3	1.3	1.5	2.6	1.5	3.1	—
繊維伸度 (%)	32	35	39	39	91	25	27	40	33	45	—
結節強度 (g/d)	1.1	0.9	0.6	1.0	1.0	0.9	1.8	2.0	1.3	2.8	—

【0043】表1に示す通り、本発明の実施例1から9は、優れた消臭性能を有しており、かつ、紡績以降の後加工が可能な繊維物性、単繊維強度、伸度、結節強度を兼ね備える繊維であることがわかる。また、実施例6および7の多孔質の繊維中に金属微粒子が含有されてなるものは、繊維内部の金属微粒子まで悪臭成分が到達しやすいために、さらに優れた消臭性能を有する繊維であった。これに対して比較例1は消臭物質の粒子径が大きく表面積が小さいために、消臭性能が発揮されず、ほとんど消臭能力を示さないものであった。なお、比較例2については繊維が得られなかつたため、評価を行えなかつた。

【0044】実施例10～15

実施例10から12は、表2に示すとおり金属微粒子の金属種類を変えたことと、還元剤を変えたこと以外は実施例6と同様な方法により、本発明の金属微粒子含有繊維を得た。更に、実施例13から15は、多孔質原料繊維VIaに、表2に示すとおり難溶性金属塩の金属の種類、および難溶性金属塩を析出させるための化合物を変えたこと以外は実施例2と同様の処理を行うことによって、本発明の難溶性金属塩微粒子含有繊維を得た。得られた繊維の消臭性能、特性等を表2にあわせてまとめた。

【0045】

【表2】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
微粒子 種類	Cu	Zn	Ni	(COOAg) _n	Cu(OH) ₂	CaCO ₃
金属塩水 溶液	CuSO ₄	ZnSO ₄	NiSO ₄	AgNO ₃	CuSO ₄	Ca(NO ₃) ₂
金属吸生 成処理液	—	—	—	(COOH) _n	NaOH	NaCO ₃
還元剤	EDTA	次亜塩酸	次亜塩酸	—	—	—
金属含有 量(%)	1.1	0.4	0.6	—	—	—
金属結合 有量(%)	—	—	—	2.1	0.7	1.3
7%±2%異 常(%)	93	82	77	100	27	85
硫化水素 消臭率(%)	44	13	29	100	100	31
織維強度 (g/d)	1.4	1.6	1.7	1.3	1.1	1.5
織維伸度 (%)	24	27	25	23	28	25
結紡強度 (g/d)	1.1	1.4	1.3	1.2	0.9	1.1

【0046】表2でも示される通り、本発明の実施例10から15は、各種の金属または難溶性金属塩の微粒子が多孔質体の繊維中に含有されており、優れた消臭性能と、紡績以降の後加工が可能な繊維物性、単繊維強度、伸度、結節強度を兼ね備える繊維であることがわかる。

【0047】

【発明の効果】本発明の消臭性繊維は繊維中に金属および/または難溶性金属塩の微粒子を含有することにより、優れた消臭性能と紡績以降の後加工が可能な繊維物性を兼ね備える繊維である。

【0048】そのうえ、金属および難溶性金属塩が共存している場合にはより幅広い消臭性能を備えることが可能である。例えば悪臭成分として、硫化水素とアンモニアが共存するような場合で酸性の硫化水素消臭に重点を置くような場合は、難溶性金属塩を酸化銀のような塩基性の塩とすれば硫化水素に対して優れた消臭性能が得られ、同時に銀金属を担持させることにより、アルカリ性のアンモニア消臭性能をもカバーすることが可能となるのである。また、かかる本発明の繊維は大別すれば3つの製造方法によって製造される。即ち原料繊維の化学的性質や目的とする製品の性能に応じて、各種の製造方法を使用し得るのである。

【0049】そして該繊維の優れた加工性を利用して、不織布、織物、編物、紙、あるいは基材への植毛など様々な形態に加工できるため、消臭が求められる様々な用

途分野に広く用いられる。例えば排水処理フィルター等の水浄化エレメント、エアコンフィルター、空気清浄機フィルター、クリーンルーム用エアーフィルター、除湿機用フィルター、業務用ガス処理フィルター等の空調機器用エレメントの他、下着、靴下等衣料品全般、布団、枕、シーツ、毛布、クッション等の寝装寝具、カーテン、カーペット、マット、壁紙、ぬいぐるみ、造花、造木等のインテリア用品、マスク、失禁ショーツ、濡れティッシュ等の衛生材料、車のシート、内装等の車内用品、トイレカバー、トイレマット、ペット用トイレ等のトイレ用品、冷蔵庫、ごみ箱の内張り等の台所用品、その他、靴の中敷き、スリッパ、手袋、タオル、雑巾、ゴム手袋の内張り、長靴の内張り、貼付材、生ゴミ処理装置等が挙げられる。

【0050】該繊維は、他の繊維等と混紡または混合して使用することにより、上記のような分野でより有効に用いられる。例えば、布団等の中綿や不織布として使用する場合にはポリエステル等の他繊維と混紡して使用することにより、バルキー性等の性能が付与される。また、酸性ガス吸収材等の他の吸収材と混合して用いることにより、より広範囲のものを対象とした吸収材が得られる。このように、他の機能を付与する目的で、また、該繊維の混率を下げる目的で、この他種々のものと組み合わせて使用することが可能である。